

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

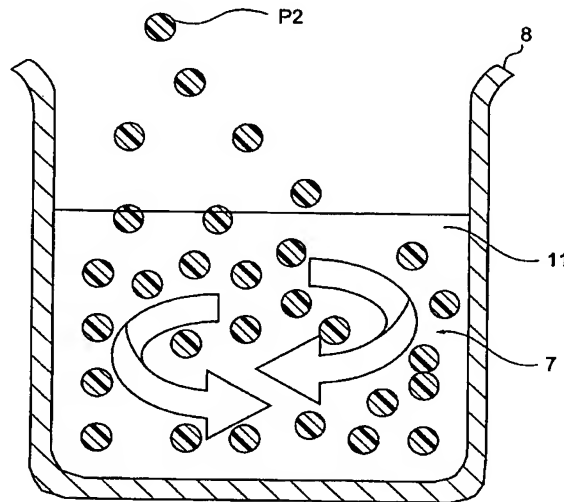
(10) 国際公開番号  
WO 2004/051770 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/04 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015622 (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 栗原 雅人 (KURIHARA, Masato) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 忠 (SUZUKI, Tadashi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 篤史 (SANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 哲 (MARUYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 5 日 (05.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-354115 2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座一丁目 10 番 6 号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COATING LIQUID FOR ELECTRODE FORMATION, ELECTRODE, ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: 電極形成用塗布液、電極、電気化学素子及びこれらの製造方法



(57) Abstract: A coating liquid for electrode formation, comprising formed granules, the formed granules composed of an electrode active substance, a conductance aid capable of electron transfer and a binder capable of binding the electrode active substance and the conductance aid electrode together, and a liquid capable of dispersing or dissolving the formed granules. These formed granules are obtained through a granulation process wherein a raw liquid comprising a binder, a conductance aid and a solvent is prepared and subsequently this raw liquid is applied to the surface of grains of electrode active substance so as to cause binder particles and conductance aid particles to adhere to that surface. An electrode is formed from this coating liquid for electrode formation, and an electrochemical element includes this electrode.

(57) 要約: 本発明の電極形成用塗布液は、電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、電極活物質と前記導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子と、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体と、を構成成分として含んでおり、かつ、上記造粒粒子は、結着

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

剤と導電助剤と溶媒とを含む原料液を調製し、次いで、電極活物質からなる粒子の表面に上記原料液を付着させ、当該表面に結着剤からなる粒子と導電助剤からなる粒子とを密着させる造粒工程を経て形成されている。そして、電極はこの電極形成用塗布液を用いて形成され、電気化学素子はこの電極を備えている。

## 明細書

電極形成用塗布液、電極、電気化学素子及びこれらの製造方法

技術分野

【０００１】 本発明は、電極形成用塗布液、並びに、これを用いて形成される  
5 電極及びこの電極を備える、電池、電気分解セル又はキャパシタ等の電気化学素  
子に関する。また、本発明は、電極形成用塗布液の製造方法、電極の製造方法及  
び電気化学素子の製造方法に関する。

背景技術

【０００２】 近年の携帯機器の発展には目覚ましいものがあり、その大きな原動  
10 力としては、これらの機器の電源として広く採用され  
ているリチウムイオン二次電池をはじめとする高エネルギー電池の発展が挙げら  
れる。

【０００３】 リチウムイオン二次電池は、主として、カソードと、アノードと、  
15 カソードとアノードとの間に配置される電解質層（例えば、液状電解質又は固体  
電解質からなる層）とから構成されている。従来から、上記カソード及び／又は  
アノードは、それぞれの電極活物質と、結着剤と、導電助剤とを含み且つ各々が  
分散された電極形成用の塗布液（例えば、スラリー状或いはペースト状のもの）  
を調製し、この塗布液を集電部材（例えば、金属箔等）の表面に塗布し、次いで  
20 乾燥させることにより、電極活物質を含む層を集電部材の表面に形成する工程を  
経て製造されている。なお、この方法（湿式法）においては、塗布液に導電助剤  
を添加しない場合もある。また、塗布液に導電性高分子を更に添加し、いわゆる  
「ポリマー電極」を形成する場合もある。更に、電解質層が固体の場合には、塗  
布液を電解質層の表面に塗布することによって電極を形成する方法を採用する場  
合もある。

25 【０００４】 そして、リチウムイオン二次電池は、今後の携帯機器の発展に対  
応すべく電池特性の更なる向上（例えば、高容量化、安全性の向上、エネルギー

密度の向上等) を目指して様々な研究開発が進められている。特に、リチウムイオン二次電池においては、電池の軽量化、エネルギー密度の向上及び安全性の向上を図る観点から、固体電解質からなる電解質層を採用した、いわゆる「全固体型電池」の構成を実現するための試みがなされている。

- 5      【0005】 上述の「全固体型電池」の構成を有する電池は下記 (I) ~ (I V) の利点を有する。即ち、

10      (I) 「全固体型電池」の構成を有する電池は、電解質層が液状電解液ではなく固体電解質からなるため、液漏れの発生がなく、優れた耐熱性 (高温安定性) を得ることができ、電解質成分と電極活物質との反応を十分に防止できる。そのため、  
優れた安全性及び信頼性を得ることができる。

(I I) 「全固体型電池」の構成を有する電池は、液状電解液からなる電解質層では困難であった金属リチウムをアノードとして使用すること (いわゆる「金属リチウム二次電池」を構成すること) が容易にでき、更なるエネルギー密度の向上を図ることができる。

15      (I I I) 「全固体型電池」の構成を有する電池は、複数の単位セルを1つのケース内に配置させたモジュールを構成する場合に、液状電解液からなる電解質層では実現不可能であった複数の単位セルの直列接合が可能になる。そのため、様々な出力電圧、特に比較的大きな出力電圧を有するモジュールを構成することができる。

20      (I V) 「全固体型電池」の構成を有する電池は、液状電解液からなる電解質層を備える場合に比較して、採用可能な電池形状の自由度が広くなると共に電池をコンパクトに構成することが容易にできる。そのため、電池の構成を、その電池が電源として搭載される携帯機器等の機器内の設置条件 (設置位置、設置スペースの大きさ及び、設置スペースの形状等の条件) に容易に適合させることができる。

25      【0006】 上述の電解質層の構成材料となるリチウムイオン伝導性を有する固体電解質としては、例えば、[i] 固体高分子電解質 (いわゆる真性ポリマー電

解質)又は、セラミックス固体電解質(ガラス材料等の無機材料からなる電解質)、  
[ii] 固体高分子電解質を可塑化(ゲル化)したポリマー電解質(ゲル電解質)、  
[iii] 液状電解質(例えば、有機溶媒に電解質塩を溶解させた液等)と、可塑剤  
(ゲル化剤)とフッ素樹脂等のポリマーを混合して得られるポリマー電解質(ゲ  
5 ル電解質)等が知られている。

【0007】 また、上述の固体電解質からなる電解質層と、先に述べた従来一  
般の製造方法(湿式法)により製造した電極とを備えた構成を有する全固体型電  
池としては、ポリフッ化ビニリデン系の固体電解質をゲル化したものからなる電  
解質層を備える電池(例えば米国特許第5296318号明細書参照)、及び、ポ  
10 リフッ化ビニリデン系共重合体及び/又はフッ化ビニリデン系共重合体を含有す  
る固体高分子電解質からなる電解質層を備える電池(例えば特開平10-219  
63号公報参照)が知られている。

#### 発明の開示

【0008】 本発明者らは、前述した固体高分子電解質又はセラミックス固体  
15 電解質について検討した結果、固体高分子電解質又はセラミックス固体電解質を  
用いた全固体型電池は、作動温度が比較的高い範囲(即ち、60~120℃の範  
囲)においては良好な発電(充放電)が可能である反面、作動温度が比較的低い  
室温等の40℃以下の範囲においては発電(充放電)が著しく困難となる問題を  
有することを見出した。従って、全固体型電池は、使用されるべき機器(携帯機  
20 器等)の作動温度領域が比較的低い場合(特に25℃付近の場合)には、固体高  
分子電解質又はセラミックス固体電解質を用いた全固体型電池を電源として採用  
することが非常に困難となるという問題を有することを本発明者らは見出した。

【0009】 更に本発明者らは全固体型電池が以下の問題を有することを見出  
した。即ち、上述の問題は、全固体型電池の構成を意図した場合には、液状電解  
25 質を使用する場合に比較して、電解質層のイオン伝導率が大きく低下することや、  
電解質層と電極との界面抵抗が大きくなること等から、更に顕著となる。

【0010】 また、上記のリチウムイオン二次電池とは別の種類の一次電池及び二次電池においても、先に述べた従来一般の製造方法（湿式法）、即ち、電極活物質、導電助剤及び結着剤を少なくとも含み各々が分散されたスラリーを用いる方法により製造した電極を有するものについては上述と同様の問題があった。

5      【0011】 更に、電池における電極活物質のかわりに電子伝導性の材料（炭素材料又は金属酸化物）を用い、これと導電助剤及び結着剤を少なくとも含み各々が分散されたスラリーを用いる方法により製造した電極を有する電気分解セル、及び、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサ等）においても、上述と同様の問題があった。

10      【0012】 本発明は、比較的低い作動温度領域においても電極反応を十分に進行させることが可能であり且つ優れた分極特性を有する電極を容易かつ確実に形成することのできる電極形成用塗布液、これを用いて形成される電極、及び、この電極を備えた電気化学素子を提供することを目的とする。また、本発明は、上記電極形成用塗布液、電極及び電気化学素子をそれぞれ容易かつ確実に得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。

15      【0013】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、固体高分子電解質又はセラミックス固体電解質を用いた全固体型電池用の電極形成に従来の電池と同様の方法を採用したのでは、電極形成の際に、先に述べた電極活物質、導電助剤及び結着剤が少なくとも含み、それぞれが分散されたスラリー  
20      を用いる方法を採用しているため、得られる電極の活物質含有層中の電極活物質、導電助剤及び結着剤の分散状態が不均一となっていることが上述の問題の発生に対して大きな影響を及ぼしていることを見出した。

25      【0014】 すなわち、従来のスラリーを用いる方法では、スラリーを集電部材の表面に塗布して当該表面にスラリーからなる塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させて溶媒を除去することにより活物質含有層を形成する。本発明者らは、この塗膜の乾燥の過程において、比重の軽い導電助剤及び結着剤が塗膜表面付近まで

浮き上がってしまい、その結果、塗膜中の電極活物質、導電助剤及び結着剤の分散状態が不均一となり、電極活物質、導電助剤及び結着剤の三者間の密着性が十分に得られず、得られる活物質含有層中に良好な電子伝導パスが構築されなくなっていることを見出した。更に、本発明者らは、この場合、塗膜中の電極活物質、  
5 導電助剤及び結着剤の分散状態が不均一となるため、集電体に対する電極活物質及び導電助剤の密着性も十分に得られていないことも見出した。

【0015】 そして本発明者らは、以下の造粒粒子を構成成分として含む電極形成用塗布液を用いて電極を形成することが、上記目的の達成に対して極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

10 【0016】 すなわち、本発明は、電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、前記電極活物質と前記導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子と、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体と、を構成成分として含む電極形成用塗布液を提供する。

15 【0017】 ここで、本発明において、造粒粒子の構成材料となる「電極活物質」とは、形成すべき電極により以下の物質を示す。すなわち、形成すべき電極が一次電池のアノードとして使用される電極の場合には「電極活物質」とは還元剤を示し、一次電池のカソードの場合には「電極活物質」とは酸化剤を示す。

20 【0018】 また、形成すべき電極が二次電池に使用されるアノード（放電時）の場合には、「電極活物質」とは還元剤であって、その還元体及び酸化体の何れの状態においても化学的安定に存在可能な物質であり、酸化体から還元体への還元反応及び還元体から酸化体への酸化反応が可逆的に進行可能である物質を示す。  
更に、形成すべき電極が二次電池に使用されるカソード（放電時）の場合には、「電極活物質」とは酸化剤であって、その還元体及び酸化体の何れの状態においても化学的安定に存在可能な物質であり、酸化体から還元体への還元反応及び還元体から酸化体への酸化反応が可逆的に進行可能である物質を示す。  
25

【0019】 なお、上記電極活物質以外にも、形成すべき電極が一次電池及び

二次電池に使用される電極の場合、「電極活物質」は、電極反応に関与する金属イオンを吸蔵又は放出（インターカレート、又は、ドーブ・脱ドーブ）することが可能な材料であってもよい。この材料としては、例えば、リチウムイオン二次電池のアノード及び／又はカソードに使用される炭素材料や、金属酸化物（複合金属酸化物を含む）等が挙げられる。

【0020】 また、形成すべき電極が電気分解セルに使用される電極又はキャパシタ（コンデンサ）に使用される電極の場合には、「電極活物質」とは、電子伝導性を有する、金属（金属合金を含む）、金属酸化物又は炭素材料を示す。

【0021】 上述のように、本発明においては、導電助剤、電極活物質及び結着剤のそれぞれを極めて良好な分散状態で互いに密着せしめた造粒粒子を予め形成し、これを電極形成用塗布液の構成成分として使用する。そのため、集電部材表面にこの塗布液からなる液膜を形成し、次いで、液膜を固化させる過程（例えば液膜を乾燥させる等の過程）において、導電助剤及び結着剤が液膜の固化の過程で表面付近まで浮上することが十分に防止される。従って、従来のような導電助剤、電極活物質及び結着剤の間の密着性の低下、並びに、集電部材表面に対する導電助剤及び電極活物質の密着性の低下を十分に防止することができる。そのため、本発明者らは、本発明において得られる電極の活物質含有層内には従来の電極に比較して極めて良好な電子伝導パス（電子伝導ネットワーク）が3次元的に構築されていると推察している。

【0022】 なお、（A）造粒粒子を形成する際に構成材料としてイオン伝導性を有する導電性高分子を更に添加するか、（B）電極形成用塗布液を調製する際に、導電性高分子を造粒粒子以外の構成成分として添加するか、（C）導電性高分子を、造粒粒子の構成材料として添加し且つ電極形成用塗布液の構成成分として添加するかのいずれかの手法を行うことによっても、電極の活物質含有層内に極めて良好なイオン伝導パスを容易に構築することができる。なお、造粒粒子の構成材料となる結着剤としてイオン伝導性を有する導電性高分子を使用可能な場合には、



この結着剤も活物質含有層内のイオン伝導パスの構築に寄与すると考えられる。  
また、導電性高分子が、電子伝導性を有する高分子電解質であってもよい。

【0023】 すなわち、本発明では、従来の電極よりも優れた電子伝導性及びイオン伝導性を有する電極を容易かつ確実に形成することができる。本発明の電  
5 極形成用塗布液を用いて形成される電極においては、活物質含有層内で進行する電子移動反応の反応場となる導電助剤、電極活物質及び電解質（固体電解質又は液状電解質）同士間の接触界面が、3次元的にかつ十分な大きさを形成されており、なおかつ、活物質含有層と集電部材との電氣的接触状態も極めて良好な状態にある。

10 【0024】 その結果、このような電極を用いれば、例えば、40℃以下のような室温（例えば、25℃）においても良好に動作可能な金属リチウム二次電池等の全固体型電池を容易かつ確実に構成することができる。また、本発明においては、導電助剤、電極活物質及び結着剤のそれぞれの分散状態が極めて良好な造粒粒子を予め形成するため、導電助剤及び結着剤の添加量を従来よりも十分に削減  
15 できる。

【0025】 更に、本発明の電極形成用塗布液において、造粒粒子には、導電性高分子が更に含有されていてもよい。この造粒粒子を含む電極形成用塗布液を用いることにより、先に述べたポリマー電極として機能する電極を形成することができる。

20 【0026】 また、本発明の電極形成用塗布液においては、構成成分として導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーが更に含有されていてもよい。この電極形成用塗布液を用いることによっても、先に述べたポリマー電極として機能する電極を形成することができる。そして、この電極形成用塗布液は、導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーの分散性を高める観点から、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体が導電性高分子又は該導電性高  
25 分子の構成材料となるモノマーを溶解可能であり、当該液体に導電性高分子を予

め溶解させた後、得られる溶液中に造粒粒子を添加することにより調製されていることが好ましい。

【0027】 なお、本発明において、電極形成用塗布液の構成成分となる導電性高分子は、先に述べた造粒粒子の構成要素となる導電性高分子と同種であっても異種であってもよい。また、電極形成用塗布液に「導電性高分子の構成材料となるモノマー」が含有されている場合には、この塗布液を用いて電極の活物質含有層を形成する際に重合反応を進行させて導電性高分子を生成させる。このときの重合反応の進行を行う際の手段は、モノマーの重合反応を進行させることができれば特に限定されるものではなく、使用するモノマーの種類により、例えば、触媒、重合開始剤等の添加剤を添加してもよく、加熱処理、紫外線等の光照射処理を施してもよい。

【0028】 更に、先に述べたように、本発明においては、電極活物質が一次電池又は二次電池のカソードに使用可能な活物質であってもよい。また、本発明においては、電極活物質が一次電池又は二次電池のアノードに使用可能な活物質であってもよい。更に、本発明においては、電極活物質が電気分解セル又はキャパシタを構成する電極に使用可能な電子伝導性を有する炭素材料又は金属酸化物であってもよい。

【0029】 なお、本発明において、電気分解セル又はキャパシタは、アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、アノードとカソードとが電解質層を介して対向配置された構成を有する電気化学セルを示す。また、本発明において、「キャパシタ」は「コンデンサ」と同義とする。

【0030】 更に、本発明は、電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、電極活物質と導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子を構成材料として含む導電性の活物質含有層と、活物質含有層に電氣的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有している電極を提供する。

【0031】 この電極によれば、活物質含有層が上記の造粒粒子を含むことにより、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度領域においても電極反応を十分に進行させることが可能となり、優れた分極特性が得られる。また、上記活物質含有層に導電性高分子が更に含有されていてもよく、造粒粒子に導電性高分子が更に含有されていてもよい。この場合、これらの電極はポリマー電極として機能し得る。

【0032】 更に、本発明は、アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、アノードとカソードとが電解質層を介して対向配置された構成を有する電気化学素子であって、アノード及びカソードのうちの少なくとも一方が、電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、電極活物質と導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子を構成材料として含む導電性の活物質含有層と、活物質含有層に電気的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有している電気化学素子を提供する。

【0033】 この電気化学素子によれば、造粒粒子を含む電極を、アノード及びカソードのうちの少なくとも一方、好ましくは両方として備えることにより、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度領域においても十分に動作可能となる。

【0034】 ここで、本発明において、「電気化学素子」とは、アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、アノードとカソードとが電解質層を介して対向配置された構成を有する素子を示す。更に、本発明において、電気化学素子は、複数の単位セルを1つのケース内に直列或いは並列に配置させたモジュールの構成を有していてもよい。

【0035】 上記電極においては、上記活物質含有層に導電性高分子が更に含有されていてもよく、造粒粒子に導電性高分子が更に含有されていてもよい。この場合、これらの電極は、本発明の電気化学素子において、ポリマー電極として機能し得る。

【0036】 また、本発明において、電解質層は固体電解質を含んでもよい。この場合、固体電解質が、セラミックス固体電解質又は固体高分子電解質を含んでもよい。

5 【0037】 本発明は、電極活物質からなる粒子に導電助剤と結着剤とを被覆させて一体化することにより造粒粒子を得る工程と、造粒粒子を分散または溶解可能な液体に造粒粒子を添加する工程と、を有する電極形成用塗布液の製造方法を提供する。

10 【0038】 この製造方法によれば、上述の造粒粒子を得る工程（以下、必要に応じて「造粒工程」という）を経ることにより、先に述べた構造を有する造粒粒子を容易かつ確実に形成することができる。そして、上述の製造方法により、先に述べた本発明の電極形成用塗布液を容易かつ確実に得ることができる。そのため、この製造方法により得られる電極形成用塗布液を用いることにより、優れた電子伝導性及びイオン伝導性を有し、比較的低い作動温度領域、例えば、40℃以下のような室温においても電極反応を十分に進行させることが可能な優れた分極特性を有する電極をより容易かつ確実に形成することができる。

15 【0039】 ここで、本発明の電極形成用塗布液の製造方法における造粒工程において、上述の「電極活物質からなる粒子に導電助剤と結着剤とを被覆させて一体化すること」とは、電極活物質からなる粒子の表面の少なくとも一部分に、導電助剤からなる粒子と結着剤からなる粒子とをそれぞれ接触させた状態とすることを示す。すなわち、電極活物質からなる粒子の表面は、導電助剤からなる粒子と結着剤からなる粒子とによりその一部が覆われていれば十分であり、全体が覆われている必要は無い。また、「電極活物質よりなる粒子」中には、本発明の機能（電極活物質の機能）を損なわない程度の電極活物質以外の物質が入っていてもよい。

25 【0040】 また、本発明の電極形成用塗布液の製造方法においては、先に述べた構造を有する造粒粒子をより容易かつより確実に形成する観点から、造粒粒

子を得る工程（造粒工程）は、結着剤と導電助剤と溶媒とを含む原料液を調製する工程と、原料液を電極活物質からなる粒子に付着、乾燥させることにより、電極活物質からなる粒子の表面に付着した原料液から溶媒を除去し、結着剤を介して電極活物質からなる粒子と導電助剤からなる粒子とを密着させる工程と、を含むことが好ましい。

【0041】 更に、本発明の電極形成用塗布液の製造方法においては、造粒粒子を得る工程（造粒工程）において、上記原料液を噴霧することにより上記原料液を電極活物質からなる粒子に付着させることが好ましい。これにより、得られる造粒粒子中の結着剤、導電助剤及び電極活物質の分散性をより高めることができる。

【0042】 また、本発明の電極形成用塗布液の製造方法においては、造粒工程において、上記原料液に含まれる溶媒は結着剤を溶解可能であるとともに導電助剤を分散可能であることが好ましい。これによっても、得られる造粒粒子中の結着剤、導電助剤及び電極活物質の分散性をより高めることができる。

【0043】 更に、本発明の電極形成用塗布液の製造方法においては、造粒工程において、上記原料液には、導電性高分子が更に溶解されていてもよい。これにより、得られる造粒粒子には、導電性高分子が更に含有されることになる。そして、この造粒粒子を用いることにより、先に述べたポリマー電極として機能する電極を形成することができる。

【0044】 また、本発明の電極形成用塗布液の製造方法においては、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体には、導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーが更に溶解されていてもよい。この電極形成用塗布液を用いることによっても先に述べたポリマー電極として機能する電極を形成することができる。この電極形成用塗布液は、導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーの分散性を高める観点から、造粒粒子を分散又は溶解可能な液体が導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーを溶解可能であり、当

該液体に導電性高分子を予め溶解させた後、得られる溶液中に造粒粒子を添加することにより調製されていることが好ましい。

【0045】 また、本発明は、電極活物質を含む導電性の活物質含有層と、活物質含有層に電氣的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有する電極の製造方法であって、集電部材の活物質含有層を形成すべき部位に、先に述べた電極形成用塗布液の製造方法により製造された電極形成用塗布液を塗布する工程と、集電部材の活物質含有層を形成すべき部位に塗布された電極形成用塗布液からなる液膜を固化させる工程と、を含む電極の製造方法を提供する。

【0046】 上述の本発明の電極形成用塗布液の製造方法により得られる電極形成用塗布液を用いることにより、先に述べた本発明の電極、即ち、優れた電子伝導性及びイオン伝導性を有し、比較的低い作動温度領域（例えば、40℃以下のような室温）においても電極反応を十分に進行させることが可能な優れた分極特性を有する電極を容易かつ確実に得ることができる。

【0047】 また、本発明の電極の製造方法は、電極形成用塗布液には導電性高分子の構成材料となるモノマーが含まれており、液膜を固化させる工程において、モノマーの重合反応を進行させ導電性高分子を生成させるものであってもよい。

【0048】 この製造方法によれば、集電部材上に液膜を形成した後、液膜中でモノマーを重合させて導電性高分子を生成させることにより、液膜中での造粒粒子の良好な分散状態をほぼ保持したまま、造粒粒子間の間隙に導電性高分子を生成させることができる。このため、導電性高分子（導電性高分子からなる粒子）を予め電極形成用塗布液に含有させておき、集電部材上に液膜を形成した後、液膜を固化する方法と比較して、得られる活物質含有層中の造粒粒子と導電性高分子との分散状態をより良好にすることができる。

【0049】 すなわち、得られる活物質含有層中に、より微細で緻密な粒子（造

粒粒子と導電性高分子からなる粒子) が一体化したイオン伝導ネットワーク及び電子伝導ネットワークを構築することができる。そのためこの場合、比較的低い作動温度領域においても電極反応を十分に進行させることが可能であり且つ優れた分極特性を有し、ポリマー電極として機能する電極をより容易かつより確実に得ることができる。

【0050】 更に、上記の方法の場合には、導電性高分子が紫外線硬化樹脂、或いは、熱硬化樹脂であり、液膜を固化させる工程において、液膜の構成材料となるモノマーの重合反応を進行させる導電性高分子を生成させてもよい。紫外線硬化樹脂、或いは、熱硬化樹脂の構成材料となるモノマーの重合反応は、紫外線照射又は加熱により進行させることができるので、製造工程上、モノマーを簡易に硬化させることができる。

【0051】 更に、本発明は、アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、アノードとカソードとが電解質層を介して対向配置された構成を有する電気化学素子の製造方法であって、アノード及びカソードの少なくとも一方の電極として、先に述べた電極の製造方法により製造された電極を使用する電気化学素子の製造方法を提供する。

【0052】 この製造方法によれば、上述の電極の製造方法により得られる電極を、アノード及びカソードのうちの少なくとも一方、好ましくは両方として使用することにより、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度領域においても十分に動作可能な電気化学素子を容易かつ確実に構成することができる。

図面の簡単な説明

【0053】 図1は、本発明の電気化学素子の好適な実施形態（リチウムイオン二次電池）の基本構成を示す模式断面図である。

【0054】 図2は、電極形成用塗布液を製造する際の造粒工程の一例を示す説明図である。

【0055】 図3は、造粒粒子を用いて電極形成用塗布液を調製する工程の一

例を示す説明図である。

【0056】 図4は、電極形成用塗布液の液膜から活物質含有層を形成する工程の一例を示す説明図である。

5 【0057】 図5は、本発明の電気化学素子の他の実施形態の基本構成を示す模式断面図である。

【0058】 図6は、本発明の電気化学素子の更に他の実施形態の基本構成を示す斜視図である。

【0059】 図7は、作動温度を60℃とした場合に得られる実施例1の測定セルの充放電特性曲線を示すグラフである。

10 【0060】 図8は、作動温度を室温（25℃）とした場合に得られる実施例1の測定セルの充放電特性曲線を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

15 【0061】 以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0062】 図1は、本発明の電気化学素子の好適な実施形態（リチウムイオン二次電池）の基本構成を示す模式断面図である。図1に示すように、二次電池1は、主として、アノード2及びカソード3と、アノード2とカソード3との間に配置される電解質層4とを備える。

20 【0063】 図1に示す二次電池1は、このタイプの電池のカソードの材料として好適に使用される構成材料を用いて調整された電極形成用塗布液（本発明の電極形成用塗布液の好適な一実施形態）を用いて形成された電極をカソード3として備え、このタイプの電池のアノードの材料として好適に使用される構成材料を用いて調整された電極形成用塗布液（本発明の電極形成用塗布液の他の実施形態）を用いて形成された電極をアノード2として備える。そして、電池1は、後述する造粒粒子を含むアノード2及び、後述する造粒粒子を含むカソード3を備

25



えることにより、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度領域においても充分に動作可能となる。

【0064】 図1に示す二次電池1のアノード2は、膜状の集電部材24と、集電部材24と電解質層4との間に配置される膜状の活物質含有層22とから構成されている。アノード2の集電部材24としては、例えば、銅箔が用いられる。また、このアノード2の形状は特に限定されず、例えば、図示するように薄膜状であってもよい。

【0065】 なお、このアノード2は充電時には外部電源のアノード(何れも図示せず)に接続され、カソードとして機能する。

【0066】 また、アノード2の活物質含有層22は、造粒粒子(図示せず)と、導電性高分子とから構成されている。更に、この造粒粒子は、電極活物質と、導電助剤と、結着剤(何れも図示せず)とを含む。なお、造粒粒子は、必要に応じて、上記の導電性高分子と同種又は異種の高分子(図示せず)を更に含んでもよい。

【0067】 また、アノード2の活物質含有層22を構成する導電性高分子は、リチウムイオンの伝導性を有していれば特に限定されない。このような導電性高分子としては、例えば、高分子化合物(ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロルヒドリン、ポリフオスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等)のモノマーと、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

【0068】 アノード2の活物質含有層22に含まれる造粒粒子を構成する電

極活物質は特に限定されず公知の電極活物質を使用してよい。このような電極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出（インターカレート、或いはドーピング・脱ドーピング）可能な黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、Al、Si、Sn等のリチウムと化合することのできる金属、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等が挙げられる。

【0069】 アノード2の活物質含有層22に含まれる造粒粒子を構成する導電助剤は特に限定されず公知の電極活物質でよい。このような導電助剤としては、例えば、カーボンプラック類、高結晶性の人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、上記炭素材料及び金属微粉の混合物、ITOのような導電性酸化物が挙げられる。

【0070】 アノード2の活物質含有層22に含まれる造粒粒子を構成する結着剤は、上記の電極活物質の粒子と導電助剤の粒子とを結着可能なものであれば特に限定されない。このような結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂が挙げられる。また、この結着剤は、上記の電極活物質の粒子と導電助剤の粒子との結着のみならず、箔（集電部材24）と造粒粒子との結着に対しても寄与している。

【0071】 また、結着剤としては、上記の結着剤の他に、例えば、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフ

ルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム (VDF-PFP系フッ素  
ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエ  
チレン系フッ素ゴム (VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオ  
ライドーパーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素  
5 ゴム (VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロ  
ロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム (VDF-CTFE系フッ素ゴム) 等の  
ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

【0072】 更に、結着剤としては、上記の結着剤の他に、例えば、ポリエチ  
レン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セル  
10 ロース、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレ  
ン・プロピレンゴム等を用いてもよい。また、スチレン・ブタジエン・スチレン  
ブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレ  
ン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加  
物等の熱可塑性エラストマー状高分子を用いてもよい。更に、シンジオタクチック  
15 ク1、2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -  
オレフィン (炭素数2~12) 共重合体等を用いてもよい。また、先に述べた導  
電性高分子を用いてもよい。

【0073】 図1に示す二次電池1のカソード3は、膜状の集電部材34と、  
集電部材34と電解質層4との間に配置される膜状の活物質含有層32とから構  
20 成されている。カソード3の集電部材34としては、例えば、アルミ箔が用いら  
れる。また、カソード3の形状は特に限定されず、例えば、図示するように薄膜  
状であってもよい。

【0074】 なお、カソード3は充電時には外部電源のカソード (何れ  
も図示せず) に接続され、アノードとして機能する。

25 【0075】 カソード3の活物質含有層32に含まれる造粒粒子を構成する電  
極活物質は特に限定されず公知の電極活物質でよい。このような電極活物質とし

ては、例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  (ただし、Mは、Co、Ni、Mn又はFeを示す)、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 等が挙げられる。

【0076】 更に、カソード3の活物質含有層32に含まれる造粒粒子を構成する電極活物質以外の各構成要素、即ち導電助剤及び結着剤は、アノード2に含まれる造粒粒子を構成する導電粒子及び結着剤と同様の物質を使用することができる。また、カソード3に含まれる造粒粒子を構成する結着剤も、上記の電極活物質の粒子と導電助剤の粒子との結着のみならず、箔（集電部材34）と造粒粒子との結着に対しても寄与している。

【0077】 ここで、導電助剤、電極活物質及び固体高分子電解質との接触界面を3次元的にかつ十分な大きさで形成する観点から、上記カソード3に含まれる電極活物質の粒子のBET比表面積は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。また、アノード2に含まれる電極活物質に含まれる電極活物質の粒子のBET比表面積は、 $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。なお、本発明の電極がリチウムイオン二次電池1ではなく電気2重層キャパシタの場合には、カソード3及びアノード2ともに $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0078】 更に、上記と同様の観点から、各電極活物質の粒子の平均粒径は、カソード3の場合 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、電極活物質の粒子の平均粒径は、アノード2の場合 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。更に、同様の観点から、電極活物質に付着する導電助剤及び結着剤の量は、 $100 \times (\text{導電助剤の質量} + \text{結着剤の質量}) / (\text{電極活物質の質量})$  の値で表現した場合、1

～30質量%であることが好ましく、3～15質量%であることがより好ましい。

【0079】 また、導電助剤、電極活物質及び固体高分子電解質同士間の接触界面を3次元的にかつ十分な大きさを形成する観点から、後述する造粒工程を経て得られる造粒粒子の平均粒子径は、5～500 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5  
5 ～200 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、造粒工程を経て得られる造粒粒子は、複数の電極活物質を含んだ2次粒子となっていてよい。

【0080】 電解質層4は、固体電解質からなる層であってもよい。固体電解質は、セラミックス固体電解質又は固体高分子電解質からなる。

【0081】 上記固体高分子電解質としては、例えば、アノード2或いはカソード3に使用可能なイオン伝導性を有する導電性高分子が挙げられる。  
10

【0082】 更に、上記固体高分子固体電解質を構成する支持塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$  等の塩、又は、これらの混合物が挙げられる。  
15

【0083】 なお、二次電池1がセパレータを更に備える場合、その構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物等がある）、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、エチレンーテトラフルオ  
20 ロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類等がある。セパレータがシート状である場合、そのシートの形態としては JIS-P8117 に規定する方法で測定した通気度が5～2000秒/100cc 程度、厚さが5～100 $\mu\text{m}$  程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布等がある。なお、固体電解質のモノマーをセパレータに含浸、硬化させて使用してもよい。

【0084】 次に、本発明の電極形成用塗布液の製造方法の好適な実施形態について説明する。  
25

【0085】 上述したように、電極形成用塗布液は、造粒粒子と、この造粒粒子を分散又は溶解可能な液体とを含む。そして、造粒粒子は、電極活物質、導電助剤及び結着剤を含む。ここで、造粒粒子は、前述した造粒粒子と同一の構成を有する。従って、電極活物質、導電助剤及び溶媒は、前述した電極活物質、導電助剤及び溶媒と同一の構成を有する。

【0086】 先ず、上記造粒粒子を作製する造粒工程について説明する。

【0087】 造粒粒子は、結着剤と導電助剤と溶媒とを含む原料液を調製する工程と、原料液を電極活物質からなる粒子に付着、乾燥させることにより、電極活物質からなる粒子の表面に付着した原料液から溶媒を除去し、結着剤を介して電極活物質からなる粒子と導電助剤からなる粒子とを密着させる工程を経て形成される。

【0088】 図2を用いて造粒工程をより具体的に説明する。図2は、電極形成用塗布液を製造する際の造粒工程の一例を示す説明図である。先ず、結着剤を溶解可能な溶媒を用い、この溶媒中に結着剤を溶解させる。ここで、結着剤を溶解可能な溶媒は、結着剤を溶解可能であり導電助剤を分散可能であれば特に限定されるものではないが、例えば、N-メチルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

【0089】 次に得られた溶液に、導電助剤を分散させて原料液を得る。

【0090】 次に、図2に示すように、流動槽5内において、電極活物質からなる粒子を流動させ、上記のようにして得られた原料液の液滴6を噴霧することにより、電極活物質からなる粒子P1に原料液を付着させ、同時に流動槽5内において原料液を乾燥させる。こうして、電極活物質からなる粒子P1の表面に付着した原料液の液滴6から溶媒を除去し、結着剤を介して電極活物質からなる粒子と導電助剤からなる粒子とを密着させる。言い換えると、電極活物質からなる粒子に導電助剤と結着剤とを被覆させて一体化する。こうして造粒粒子P2を得る。

【0091】 より具体的には、この流動槽5は、例えば図2に示すように、筒状の形状を有する容器であり、その底部には、温風（又は熱風）L5を外部から流入させ、流動槽5内で電極活物質の粒子を対流させるための開口部52が設けられている。また、この流動槽5の側面には、流動槽5内で対流させた電極活物質の粒子P1に対して、噴霧される原料液の液滴6を流入させるための開口部54が設けられている。造粒粒子P2の製造においては、流動槽52を経て温風（又は熱風）を導入し、電極活物質からなる粒子P1を流動化させる。そして、開口部54を経て原料液の液滴6を流動槽5内に流入させ、流動槽5内で対流させた電極活物質の粒子P1に対してこの結着剤と導電助剤と溶媒とを含む原料液の液滴6を噴霧する。

【0092】 このとき、電極活物質の粒子P1の置かれた雰囲気の温度を、例えば温風（又は熱風）の温度を調節する等して、原料液の液滴6中の溶媒を速やかに除去可能な所定の温度（例えば、50～100℃程度）に保持しておき、電極活物質の粒子P1の表面に形成される原料液の液膜を、原料液の液滴6の噴霧とほぼ同時に乾燥させる。これにより、電極活物質の粒子の表面に結着剤と導電助剤とを密着させ、造粒粒子P2を得る。

【0093】 次に、上記造粒工程で得られた造粒粒子を、当該造粒粒子を分散又は溶解可能な液体に添加する工程、即ち電極形成用塗布液の調製方法、の一例について説明する。

【0094】 作製した造粒粒子P2と、造粒粒子P2を分散又は溶解可能な液体と、必要に応じて添加される導電性高分子とを混合した混合液を作製し、混合液から上記液体の一部を除去して、塗布に適した粘度に調節することにより、電極形成用塗布液を得ることができる。

【0095】 より具体的には、導電性高分子を用いる場合には、図3に示すように、例えば、スターラー等の所定の攪拌手段（図示せず）を有する容器8内において、造粒粒子P2を分散又は溶解可能な液体11と、導電性高分子又は該導

電性高分子の構成材料となるモノマーとを混合した混合液を調製しておく。次に、この混合液に造粒粒子 P 2 を添加して十分に攪拌することにより、液体 1 1 と、液体 1 1 中に分散又は溶解された造粒粒子 P 2 とを含む電極形成用塗布液 7 を調製することができる。

5      【0096】 次に、本発明の電極の製造方法の好適な実施形態について説明する。

【0097】 先ず、電極形成用塗布液を、集電部材の表面に塗布し、当該表面上に、塗布液の液膜を形成する。ここで、電極形成用塗布液としては、上述した電極形成用塗布液の製造方法により得られた電極形成用塗布液が用いられる。

10      【0098】 次に、この液膜を乾燥させることにより、集電部材上に活物質含有層を形成し電極の作製を完了する。

15      【0099】 上記のようにして電極を形成すると、電極形成用塗布液を集電部材に塗布し乾燥させるに際して、比較的比重の小さい導電助剤や結着剤が活物質含有層の表面付近まで浮上することが十分に防止される。このため、活物質含有層において、電極活物質、導電助剤及び結着剤の分散状態を良好なものとすることが可能となる。加えて、導電助剤、電極活物質及び結着剤同士間の密着性の低下、ならびに集電部材の表面に対する導電助剤、電極活物質及び結着剤の密着性の低下を十分に防止することが可能となる。従って、得られる電極は、比較的低い室温等の 40℃以下の作動温度範囲領域においても電極反応を十分に進行させることが可能となり、優れた分極特性を有することとなる。

20      【0100】 ここで、電極形成用塗布液を集電部材の表面に塗布する際の手法は特に限定されるものではなく、集電体の材質や形状等に応じて適宜決定すればよい。このような手法としては、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

25      【0101】 また、電極形成用塗布液の液膜から活物質含有層を形成する際の



手法としては、乾燥以外に、塗布液の液膜から活物質含有層を形成する際に、液膜中の構成成分間の硬化反応（例えば、導電性高分子の構成材料となるモノマーの重合反応）を伴う手法があってもよい（後述の実施例 1 参照）。

【0102】 上記電極の製造方法を、図 4 を用いてより具体的に説明する。ここでは、上述したアノード 2 及びカソード 3 を製造する方法について説明する。

【0103】 例えば、紫外線硬化樹脂（導電性高分子）の構成材料となるモノマーを含む電極形成用塗布液を使用する場合、先ず、集電部材 24（又は集電部材 34）上に、電極形成用塗布液を上述の所定の方法により塗布する。

【0104】 次に、塗布液を乾燥させるとともに、図 4 に示すように、塗布液の液膜に、紫外線 L10 を照射することにより活物質含有層 22（又は活物質含有層 32）を形成する。こうしてアノード 2（又はカソード 3）が得られる。

【0105】 この場合、造粒粒子中に電極活物質、導電助剤及び結着剤が含まれているため、塗布液の乾燥に際して、比較的比重の小さい導電助剤や結着剤が活物質含有層 22、32 の表面付近まで浮上することが十分に防止される。このため、活物質含有層 22（又は活物質含有層 32）において、電極活物質、導電助剤及び結着剤の分散状態を良好なものとするのが可能となる。加えて、導電助剤、電極活物質及び結着剤同士の密着性の低下、ならびに集電部材 24（又は集電部材 34）の表面に対する導電助剤、電極活物質及び結着剤の密着性の低下を十分に防止することが可能となる。従って、得られるアノード 2（又はカソード）は、比較的低い室温等の 40℃以下の作動温度範囲領域においても電極反応を十分に進行させることが可能となり、優れた分極特性を有することとなる。

【0106】 更に、上記製造方法では、集電部材 24（又は集電部材 34）上に電極形成用塗布液の液膜を形成した後、液膜中でモノマーを重合させて導電性高分子を生成させる。これにより、液膜中での造粒粒子の良好な分散状態をほぼ保持したまま、造粒粒子間の間隙に導電性高分子を生成させることができる。このため、導電性高分子（導電性高分子からなる粒子）を予め電極形成用塗布液に

含有させておき、集電部材 2 4（又は集電部材 3 4）上に液膜を形成した後、液膜を固化する方法と比較して、得られる活物質含有層 2 2（又は活物質含有層 3 2）中の造粒粒子と導電性高分子との分散状態をより良好にすることができる。

【0107】 すなわち、得られる活物質含有層中に、より微細で緻密な粒子（造粒粒子と導電性高分子からなる粒子）が一体化したイオン伝導ネットワーク及び電子伝導ネットワークを構築することができる。そのためこの場合、比較的低い作動温度領域においても電極反応を十分に進行させることが可能であり且つ優れた分極特性を有し、ポリマー電極として機能する電極をより容易かつより確実に得ることができる。

【0108】 更にこの場合、紫外線硬化樹脂の構成材料となるモノマーの重合反応は、紫外線照射により進行させることができる。

【0109】 更に、得られる活物質含有層を、必要に応じて、熱平板プレスや熱ロールを使用して熱処理し、シート化する等の圧延処理を施してもよい。この場合、電極は、圧延処理により得られる活物質含有層と集電部材とを導電性接着剤で接着することによって形成すればよい。また、電極の単位面積あたりの電極活物質の担持量は、 $20 \sim 300 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、 $25 \sim 300 \text{ mg/cm}^2$ であることがより好ましい。

【0110】 次に、本発明による電気化学素子の製造方法の好適な実施形態について説明する。本実施形態では、電気化学素子が上述したリチウムイオン二次電池 1 である場合について説明する。

【0111】 先ずアノード 2、カソード 3、及びイオン伝導性を有する電解質層 4 を用意する。

【0112】 ここで、アノード 2 及びカソード 3 としては、上述した電極液形成用塗布液を用いた電極の製造方法により製造したものが用いられ、この電極液形成用塗布液としては、上述した電極液形成用塗布液の製造方法により製造された電極形成用塗布液が用いられる。

【0113】 次に、アノード2とカソード3との間に電解質層4を配置し、アノード2、カソード3及び電解質層4を一体化して、リチウムイオン二次電池1を得る。このとき、アノード2、カソード3及び電解質層4を一体化する方法としては、例えば熱圧着などが挙げられる。

5 【0114】 このようにしてリチウムイオン二次電池1を製造すると、次のような利点を得られる。

【0115】 即ち、上記製造方法では、電極活物質、導電助剤及び結着剤を一体化して形成した造粒粒子P2を含むアノード形成用の塗布液及びカソード形成用の塗布液を調製し、これらを集電部材22及び集電部材32に塗布し乾燥させてアノード2及びカソード3を得る。このため、アノード形成用の塗布液及びカソード形成用の塗布液の乾燥に際して、比較的比重の小さい導電助剤や結着剤が活物質含有層22，32の表面付近まで浮上することが十分に防止される。このため、活物質含有層22，32において、電極活物質、導電助剤及び結着剤の分散状態を良好なものとすることが可能となる。加えて、導電助剤、電極活物質及び結着剤同士間の密着性の低下、ならびに集電部材24，34の表面に対する導電助剤、電極活物質及び結着剤の密着性の低下を十分に防止することが可能となる。従って、得られるアノード2及びカソード3は、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度範囲領域においても電極反応を十分に進行させることが可能となり、優れた分極特性を有することとなる。よって、得られるリチウムイオン二次電池1は、比較的低い室温等の40℃以下の作動温度範囲領域においても十分に動作可能となる。

10  
15  
20

【0116】 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0117】 例えば、本発明の電極は、活物質含有層が本発明の電極形成用塗布液に含まれる造粒粒子を含むものであればよく、それ以外の構造は特に限定されない。また、本発明の電気化学素子も本発明の電極をアノード及びカソードの

25

うちの少なくとも一方の電極として備えていればよく、それ以外の構成及び構造は特に限定されない。例えば、電気化学素子が電池の場合、図5に示すように、この電池は、単位セル（アノード2、カソード3及びセパレータを兼ねる電解質層4からなるセル）102を複数積層し、これを所定のケース9内に密閉した状態で保持させた（パッケージ化した）モジュール100の構成を有していてもよい。

【0118】 この場合、各単位セルを並列に接続してもよく、直列に接続してもよい。また、本発明の電気化学素子は、例えば、モジュール100を更に直列又は並列に複数電氣的に接続させた電池ユニットであってもよい。この電池ユニットとしては、例えば、図6に示す電池ユニット200のように、例えば、1つのモジュール100のカソード端子104と別のモジュール100のアノード端子106とが金属片108により電氣的に接続されることにより、直列接続の電池ユニット200を構成することができる。

【0119】 更に、本発明の電気化学素子が、上述のモジュール100や電池ユニット200を構成する場合、モジュール100や電池ユニット200は、必要に応じて、既存の電池に備えられているものと同様の保護回路（図示せず）やPTC（図示せず）を更に備えてもよい。

【0120】 また、上述の電気化学素子の実施形態の説明では、2次電池の構成を有するものについて説明したが、例えば、本発明の電気化学素子は、アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、アノードとカソードとが電解質層を介して対向配置された構成を有していればよく、一次電池であってもよい。この場合、造粒粒子の電極活物質としては上述の例示物質の他に、既存の一次電池に使用されているものを使用してよい。導電助剤及び結着剤は上述の例示物質と同様であってよい。

【0121】 更に、本発明の電極は、電池用の電極に限定されず、例えば、電気分解セル、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサ等）、又

は、電気化学センサに使用される電極であってもよい。また、本発明の電気化学素子も、電池のみに限定されるものではなく、例えば、電気分解セル、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサ等）、又は、電気化学センサであってもよい。例えば、電気二重層キャパシタ用電極の場合、造粒粒子を構成する電極活物質としては、ヤシガラ活性炭、ピッチ系活性炭、フェノール樹脂系活性炭等の電気二重層容量の高い炭素材料を使用することができる。

【0122】 更に、例えば、食塩電解に使用されるアノードとして、例えば、酸化ルテニウム（或いは酸化ルテニウムとこれ以外の金属酸化物との複合酸化物）を熱分解したものを本発明における電極活物質として、造粒粒子の構成材料として使用し、得られる造粒粒子を含む活物質含有層をチタン基体上に形成した電極を構成してもよい。

【0123】 また、二次電池1が金属リチウム二次電池の場合には、そのアノード（図示せず）は、集電部材を兼ねた金属リチウム又はリチウム合金のみからなる電極であってもよい。リチウム合金は特に限定されず、例えば、 $Li-Al$ 、 $Li-Si$ 、 $Li-Sn$ 等があげられる。

【0124】 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の内容について更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0125】 （実施例1）

以下に示す手順により、アノード2を金属リチウム箔からなる構成とした以外は図1に示した金属リチウム二次電池1と同様の構成を有する金属リチウム二次電池を作製した。

【0126】 （1）造粒粒子の作製

まず、以下の手順により、カソード（ポリマー電極）の活物質含有層に含有させるための造粒粒子を、以下の造粒工程により作製した。ここで、造粒粒子は、カソードの電極活物質（90質量%）、導電助剤（6質量%）及び結着剤（4質量%）から構成した。カソードの電極活物質としては、一般式： $Li_xMn_yNi_zCo_{1-x-y}$

$O_v$ で表される複合金属酸化物のうち、 $x = 1$ 、 $y = 0.33$ 、 $z = 0.33$ 、 $w = 2$ となる条件を満たす複合金属酸化物の粒子（BET比表面積： $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径： $12 \mu\text{m}$ ）を用いた。また、導電助剤としては、アセチレンブラックを用いた。更に、結着剤としてはポリフッ化ビニリデンを用いた。

5 【0127】 先ず、ポリフッ化ビニリデンをN，N－ジメチルホルムアミド（溶媒）に溶解させた溶液にアセチレンブラックを分散させた液（原料液）を調製した。次に、この原料液（アセチレンブラック3質量%、ポリフッ化ビニリデン2質量%）を容器内で流動層化させた複合金属酸化物の粉体に噴霧し、当該粉体表面に原料液を付着させた。なお、この噴霧を行う際の粉体の置かれる雰囲気中の  
10 温度を一定に保持することにより、噴霧とほぼ同時に当該粉体表面からN，N－ジメチルホルムアミドを除去した。このようにして粉体表面にアセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンを密着させ、造粒粒子（平均粒子径： $150 \mu\text{m}$ ）を得た。なお、この造粒処理において使用するカソードの電極活物質、導電助剤及び結着剤のそれぞれの量は、最終的に得られる造粒粒子中のこれらの成分の質量比が上述の値となるように調節した。  
15

#### 【0128】 （2）電極形成用塗布液の調製

先ず、上記の造粒粒子とともにカソード（ポリマー電極）の構成材料となる導電性高分子を以下の条件のもとで合成した。すなわち、まず $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （商品名：「LiBETI」，3M社製）と末端アクリロイル変性アルキレンオキシドマクロモノマー（商品名：「エルクセル」，第一工業製薬社製、以下、「マクロモノマー」という）とをアセトニトリル中に入れて混合することにより、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とマクロモノマーとを含む混合液を調製した。なお、このときの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とマクロモノマーとの混合比は、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を構成するLi原子とマクロモノマー中のO（酸素）原子とのモル比で表現した場合に1：10となるように調節した。  
20

25 【0129】 次に、この混合液に、光重合開始剤（ベンゾフェノン系の光重合開始剤）を更に混合させた。なお、この工程での光重合開始剤の投入量は、光重

合開始剤の質量：マクロモノマーの質量＝１：１００となるように調節した。

【０１３０】 次に、エバポレータを使用し、上記の工程の後に得られた混合液からアセトニトリルを除去して粘度を増大させた液（以下、「Li 塩マクロモノマー溶液」という）を得た。次に、この Li 塩マクロモノマー溶液と先に述べた造粒粒子とを混合し、混練することにより、カソードのための電極形成用塗布液の調製を完了した。なお、この工程では、Li 塩マクロモノマー溶液と造粒粒子との使用量を、造粒粒子の質量：Li 塩マクロモノマー溶液の質量＝４：１となるように調節した。

#### 【０１３１】 （３）カソードの作製

次に、上記の電極形成用塗布液を用い、以下の手順によりカソード（ポリマー電極）を作製した。まず、電極形成用塗布液をアルミニウム集電部材（アルミ箔（膜厚：約 25～30  $\mu\text{m}$ 、大きさ：直径 15 mm の円形））の一方の表面に塗布し、当該表面上に電極形成用塗布液の液膜を形成した。次に、紫外線をこの液膜に照射することにより、液膜中に含まれるマクロモノマーの重合反応を進行させて導電性ポリマー（ポリアルキレンオキシド系固体高分子電解質）を生成させた。このとき、上記の紫外線照射による導電性ポリマーの生成とともに液膜の硬化が進行し、カソードにおける活物質含有層を得た。

【０１３２】 更に、得られた集電部材と活物質含有層との膜電極接合体を、ホットプレス法により、100℃の温度条件及び15 kN/cm<sup>2</sup>の加圧条件のもとで、加圧処理を施すことにより、集電部材と活物質含有層との密着性を増大させるとともに、活物質含有層中の各構成要素の密度及び密着性を増大させ、カソード（電極面積：直径 15 mm の円形、活物質含有層の厚さ：150  $\mu\text{m}$ ）を完成させた。

#### 【０１３３】 （４）電解質層の作製

次に、電解質層となる固体高分子電解質膜を以下の手順により作製した。すなわち、まず、先に述べた電極形成用塗布液の調製において用いたものと同様の手

順により Li 塩マクロモノマー溶液を調製した。次に、コーターに 2 枚の P E T フィルムを、当該フィルム間のギャップが  $35\ \mu\text{m}$  となるように互いに対向させた状態 {互いに対向する各フィルムの面 (対向面) の法線方向が、後述の工程において滴下される電極形成用塗布液の液滴の落下方向と平行となる状態} でセットした。

【0134】 次に、コーターにセットした 2 枚の P E T フィルムのうち、下方のフィルムの対向面上にコーターの上方から電極形成用塗布液を滴下した。次いで上方の PET フィルムで滴下した電極形成用塗布液を挟み込み、2 枚の P E T フィルムの間に電極形成用塗布液からなる均一な液膜を形成した。次に、この液膜に対して紫外線照射を行うことにより、液膜中に含まれるマクロモノマーの重合反応を進行させるとともにその硬化を進行させ、固体高分子電解質膜 (膜厚:  $35\ \mu\text{m}$  のポリアルキレンオキシド系固体高分子電解質膜) を得た。

#### 【0135】 (5) 電池特性評価試験用の測定セルの作製

アノードとして金属リチウム箔 (膜厚:  $200\ \mu\text{m}$ 、電極面積: 直径  $16\ \text{mm}$  の円形) を準備した。次に、上記アノードとカソードとの間に上述の固体高分子電解質膜を配置 (カソードの活物質含有層の側を固体高分子電解質膜に向けて配置) し、更に、アノード及びカソードの活物質含有層を固体高分子電解質膜に接触させることにより膜電極接合体を構成した。次に、カソード及びアノードよりも大きな面積を有するアルミニウム平板及び銅平板を用意し、これらの 2 枚の平板の間に膜電極接合体を配置させ、更に、2 枚の平板の内面を膜電極接合体に接触させることにより後述する電池特性評価試験用の測定セル (金属リチウム二次電池) を構成した。なお、アルミニウム平板はカソードに接触するように配置し、銅平板はアノードに接触するように配置した。

#### 【0136】 (比較例 1)

先ず、電極活物質、導電剤及び結着剤として、それぞれ実施例 1 で使用したものと同一ものを使用し、電極活物質の質量: 導電剤の質量: 結着剤の質量 = 90 :



6 : 4となるようにこれらを混合し、粉末状の混合物を得た。次に、実施例 1 と同様の手順及び条件で Li 塩マクロモノマー溶液を調製した。次に、上記の混合物と、Li 塩マクロモノマー溶液とを混合し、混練することにより、カソードのための電極形成用塗布液を調製した。なお、この工程では、Li 塩マクロモノマー溶液と混合物との使用量を、混合物の質量 : Li 塩マクロモノマー溶液の質量 = 4 : 1 となるように調節した。

【0137】 次に、実施例 1 で使用したものと同様のアルミニウム集電部材の一方の表面に電極形成用塗布液を塗布し、当該表面上に電極形成用塗布液の液膜を形成した。次に、実施例 1 と同様の手順及び条件により、この液膜に紫外線を照射し、続いてホットプレス法による加圧処理を行い、カソード（電極面積 : 直径 16 mm の円形、活物質含有層の厚さ : 150  $\mu$ m）を完成させた。次に、上記のカソードを用いた以外は、実施例 1 と同様の手順及び条件により、膜電極接合体及びこれを備えた測定セルを作製した。

#### 【0138】 [電池特性評価試験]

実施例 1 及び比較例 1 の各測定セルについて、作動温度を室温（25℃）及び 60℃とした場合の充放電特性を測定した。この試験の結果を表 1 に示す。なお、測定中、金属製のばねを有する押圧手段を用いて、各測定セルの平板のうち膜電極接合体のカソードの側に配置した平板を外部から一定の圧力で押圧し続けた。ここで、この押圧時に各測定セルにかける圧力の大きさは、電極（カソード及びアノード）と固体電解質膜との間の電氣的な接触抵抗が最小となるように調節した。

#### 【0139】

表 1

|       | 作動温度：60℃ |      | 作動温度：25℃ |      |
|-------|----------|------|----------|------|
|       | 充電容量     | 放電容量 | 充電容量     | 充電容量 |
| 実施例 1 | 100%     | 100% | 47%      | 47%  |
| 比較例 1 | 100%     | 100% | 1%       | 1%   |

【0140】 表 1 に示した結果から明らかなように、実施例 1 の測定セルは、作動温度が 60℃ の場合はもとより作動温度を室温に下げた場合であっても、優れた充放電特性を有することが確認された。一方、比較例 1 の測定セルは、作動温度が 60℃ の場合は実施例 1 の測定セルとほぼ同等の充放電特性を示したが、作動温度を室温に下げた場合には、充放電を行うことが不可能であった。

【0141】 この実施例 1 及び比較例 1 の各測定セルから得られた結果により、造粒粒子を含む電極形成用塗布液を用いて形成した電極は、活物質含有層内で進行する電子移動反応の反応場となる導電助剤、電極活物質及び電解質（例えば、固体高分子電解質）同士間の接触界面が 3 次元的にかつ十分な大きさに形成されており、なおかつ、活物質含有層と集電部材との電氣的接触状態も極めて良好な状態にあるため室温においても優れた電極特性を示し、その結果、この電極を搭載した電池も従来では不可能であった室温での発電が可能となることが示唆される。

【0142】 なお、実施例 1 の測定セルについては、作動温度を 60℃ とした場合に得られた定電流での充放電特性曲線を示すグラフを図 7 に、作動温度を室温（ここでは 25℃）とした場合に得られた定電流（図 7 の場合と同じ値）での充放電特性曲線を示すグラフを図 8 にそれぞれ示す。

産業上の利用可能性

【0143】 以上説明したように、本発明によれば、比較的低い室温等の 40℃ 以下の作動温度領域においても電極反応を十分に進行させることが可能な優れた分極特性を有する電極を容易かつ確実に形成することのできる電極形成用塗布液を提供することができる。また、本発明によれば、上述の優れた分極特性を有す

る電極を提供することができる。更に、本発明によれば、上述の比較的低い作動温度領域においても良好に作動する電気化学素子を提供することができる。例えば、本発明によれば、室温においても良好に動作可能な金属リチウム二次電池等の全固体型電池を容易かつ確実に構成することができる。

- 5      【0144】    また、本発明によれば、上記の本発明の電極形成用塗布液、電極及び電気化学素子のそれぞれを容易かつ確実に得ることのできる製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、前記電極活物質と前記導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子と、

前記造粒粒子を分散又は溶解可能な液体と、

5 を構成成分として含む、

電極形成用塗布液。

2. 前記造粒粒子には、導電性高分子が更に含有されている請求の範囲第1項に記載の電極形成用塗布液。

3. 前記構成成分として導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーが更に含有されている請求の範囲第1項又は第2項に記載の電極形成用塗布液。

4. 電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、前記電極活物質と前記導電助剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子を構成材料として含む導電性の活物質含有層と、

15 前記活物質含有層に電氣的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有している、電極。

5. 前記活物質含有層には、導電性高分子が更に含有されている請求の範囲第4項に記載の電極。

20 6. 前記造粒粒子には、導電性高分子が更に含有されている請求の範囲第4項又は第5項に記載の電極。

7. アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、前記アノードと前記カソードとが前記電解質層を介して対向配置された構成を有する電気化学素子であって、

25 前記アノード及び前記カソードのうちの少なくとも一方が、

電極活物質と、電子伝導性を有する導電助剤と、前記電極活物質と前記導電助

剤とを結着させることが可能な結着剤と、を含む造粒粒子を構成材料として含む導電性の活物質含有層と、

前記活物質含有層に電氣的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有している、

5 電気化学素子。

8. 前記活物質含有層には、導電性高分子が更に含有されている請求の範囲第7項に記載の電気化学素子。

9. 前記造粒粒子には、導電性高分子が更に含有されている請求の範囲第7項又は第8項に記載の電気化学素子。

10 10. 前記電解質層が固体電解質を含む請求の範囲第7項又は第8項に記載の電気化学素子。

11. 前記固体電解質が、セラミックス固体電解質又は固体高分子電解質を含む請求の範囲第10項に記載の電気化学素子。

15 12. 電極活物質からなる粒子に導電助剤と結着剤とを被覆させて一体化することにより造粒粒子を得る工程と、

前記造粒粒子を分散または溶解可能な液体に前記造粒粒子を添加する工程と、を有する電極形成用塗布液の製造方法。

13. 前記造粒粒子を得る工程は、

前記結着剤と前記導電助剤と溶媒とを含む原料液を調製する工程と、

20 前記原料液を前記電極活物質からなる粒子に付着、乾燥させることにより、前記電極活物質からなる粒子の表面に付着した前記原料液から前記溶媒を除去し、前記結着剤を介して前記電極活物質からなる粒子と前記導電助剤からなる粒子とを密着させる工程と、

を含む請求の範囲第12項に記載の電極形成用塗布液の製造方法。

25 14. 前記造粒粒子を得る工程において、前記原料液を噴霧することにより前記原料液を前記電極活物質からなる粒子に付着させる、

請求の範囲第 1 3 項に記載の電極形成用塗布液の製造方法。

1 5. 前記原料液に含まれる前記溶媒は前記結着剤を溶解可能であるとともに前記導電助剤を分散可能である請求の範囲第 1 3 項又は第 1 4 項に記載の電極形成用塗布液の製造方法。

5        1 6. 前記原料液には、導電性高分子が更に溶解されている請求の範囲第 1 3 項又は第 1 4 項に記載の電極形成用塗布液の製造方法。

1 7. 前記液体には、導電性高分子又は該導電性高分子の構成材料となるモノマーが更に溶解されている請求の範囲第 1 2 項又は第 1 3 項に記載の電極形成用塗布液の製造方法。

10        1 8. 電極活物質を含む導電性の活物質含有層と、前記活物質含有層に電氣的に接触した状態で配置される導電性の集電部材と、を少なくとも有する電極の製造方法であって、

前記集電部材の前記活物質含有層を形成すべき部位に、請求の範囲第 1 2 項又は第 1 3 項に記載の電極形成用塗布液の製造方法により製造された電極形成用塗布液を塗布する工程と、

15        前記集電部材の前記活物質含有層を形成すべき部位に塗布された前記電極形成用塗布液からなる液膜を固化させる工程と、を含む、  
電極の製造方法。

20        1 9. 前記電極形成用塗布液には導電性高分子の構成材料となるモノマーが含まれており、

前記液膜を固化させる工程において、前記モノマーの重合反応を進行させ前記導電性高分子を生成させる、  
請求の範囲第 1 8 項に記載の電極の製造方法。

25        2 0. 前記導電性高分子が紫外線硬化樹脂であり、  
前記液膜を固化させる工程において、前記液膜の構成材料となる前記モノマーの重合反応を進行させ前記導電性高分子を生成させる、

請求の範囲第 19 項に記載の電極の製造方法。

21. アノードと、カソードと、イオン伝導性を有する電解質層とを少なくとも備えており、前記アノードと前記カソードとが前記電解質層を介して対向配置された構成を有する電気化学素子の製造方法であって、

- 5 前記アノード及びカソードの少なくとも一方の電極として、請求の範囲第 18 項に記載の電極の製造方法により製造された電極を使用する、  
電気化学素子の製造方法。

図1

1

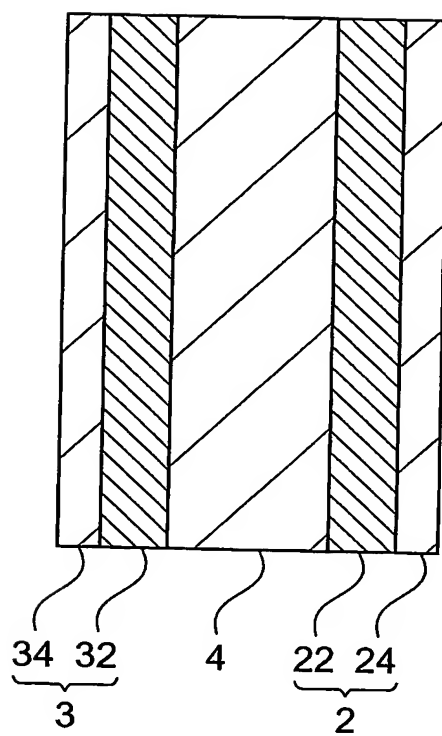




図2

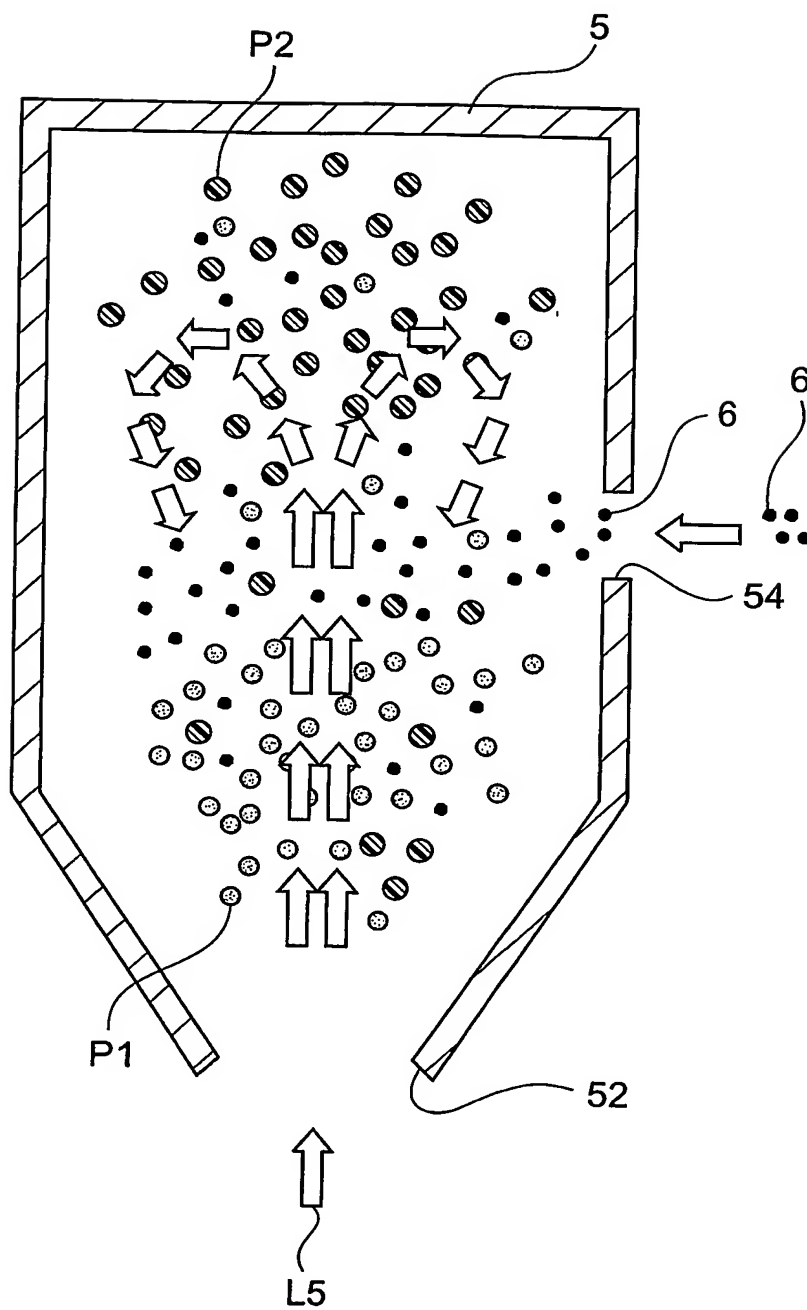


図3

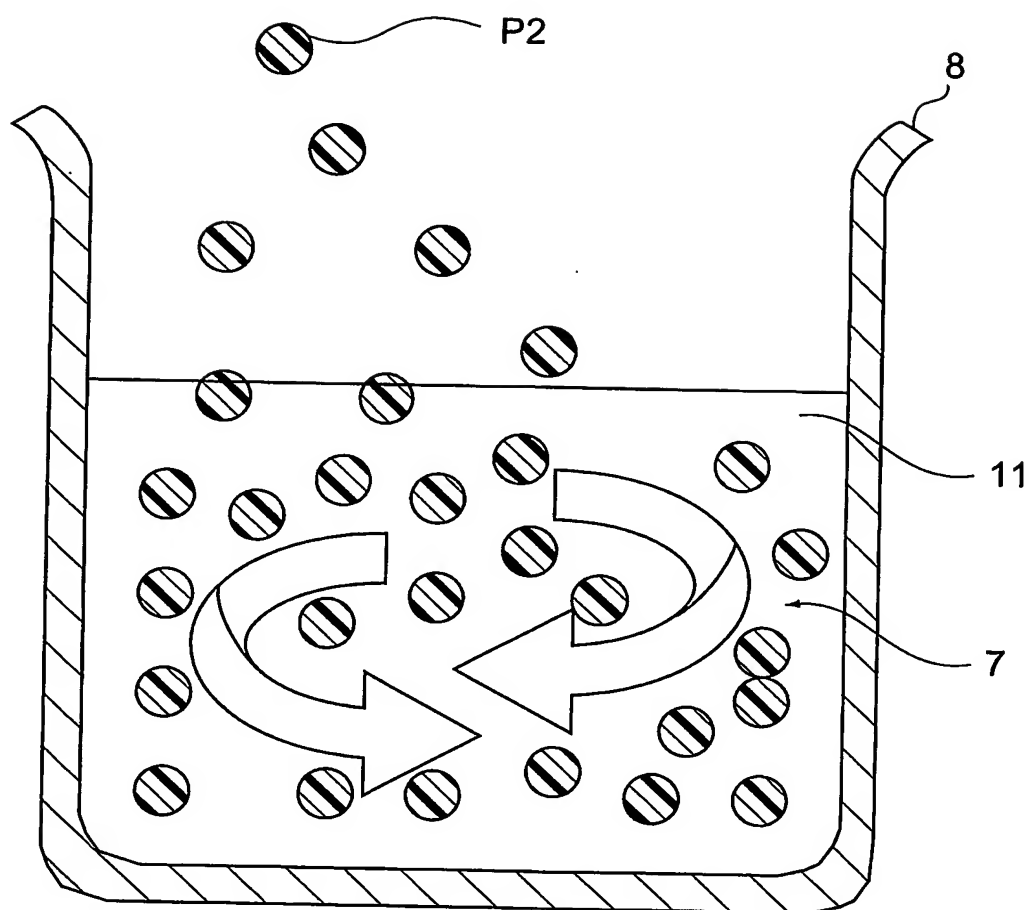


図4

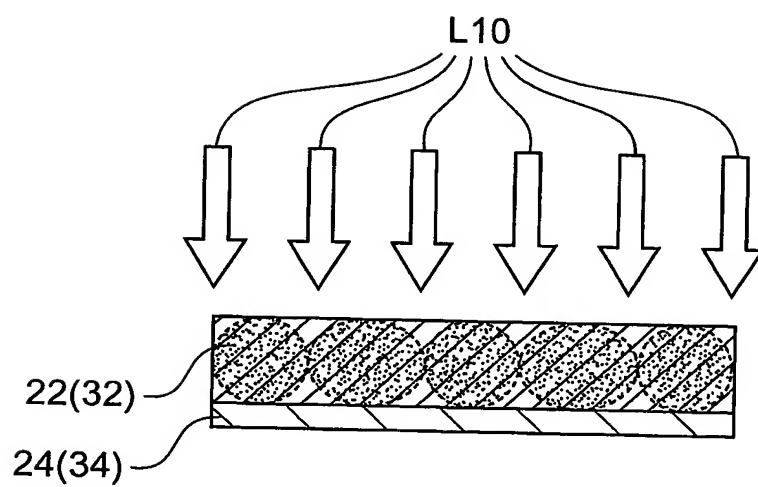


図5

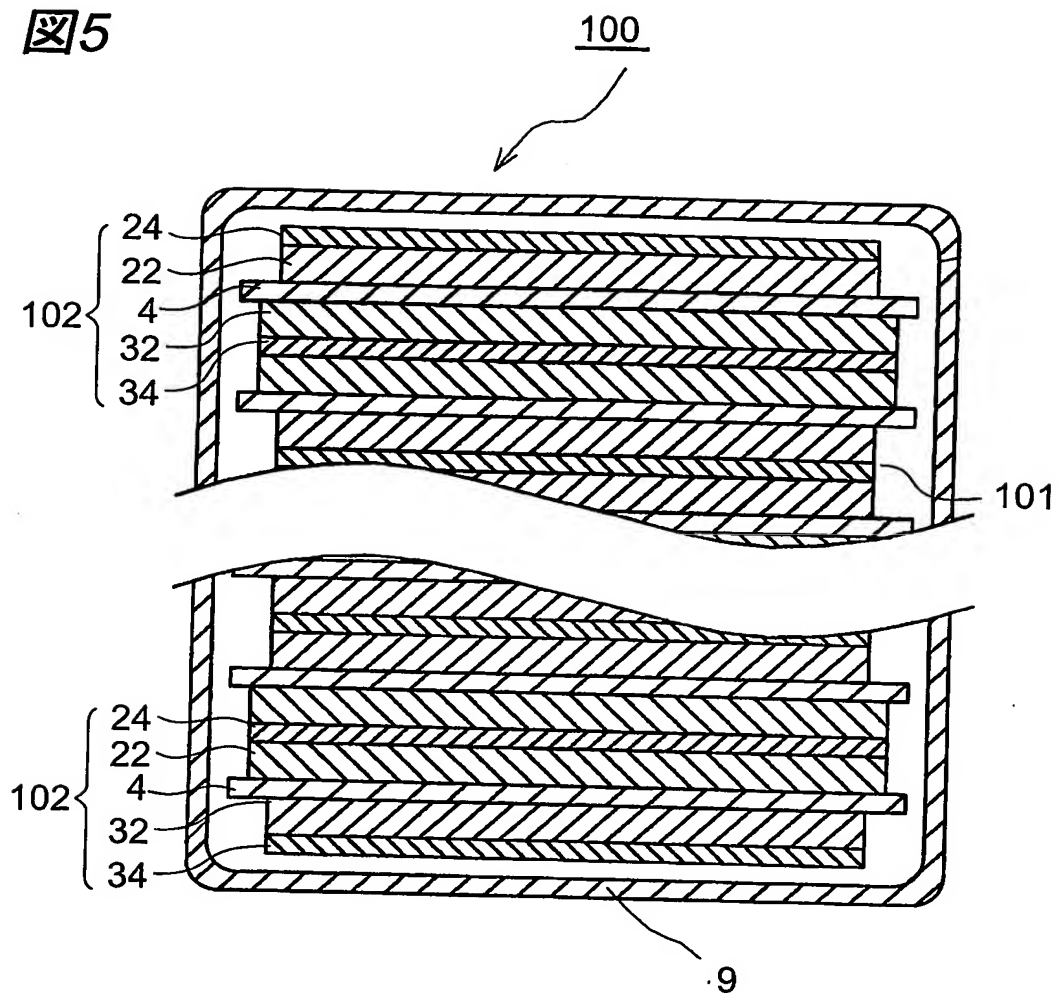


図6

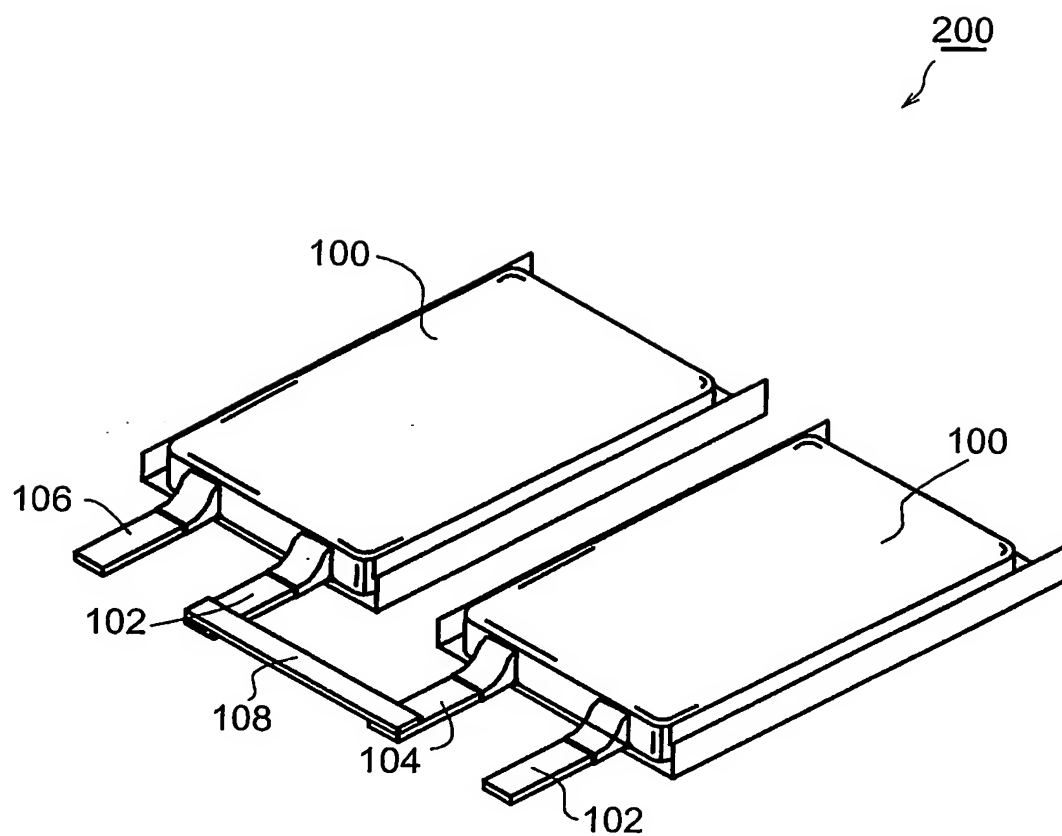


図7

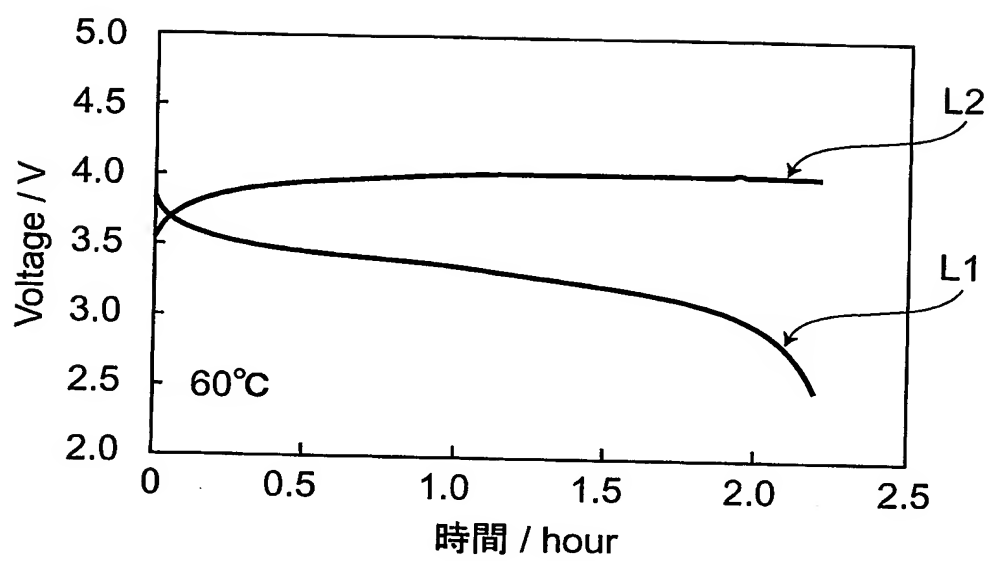
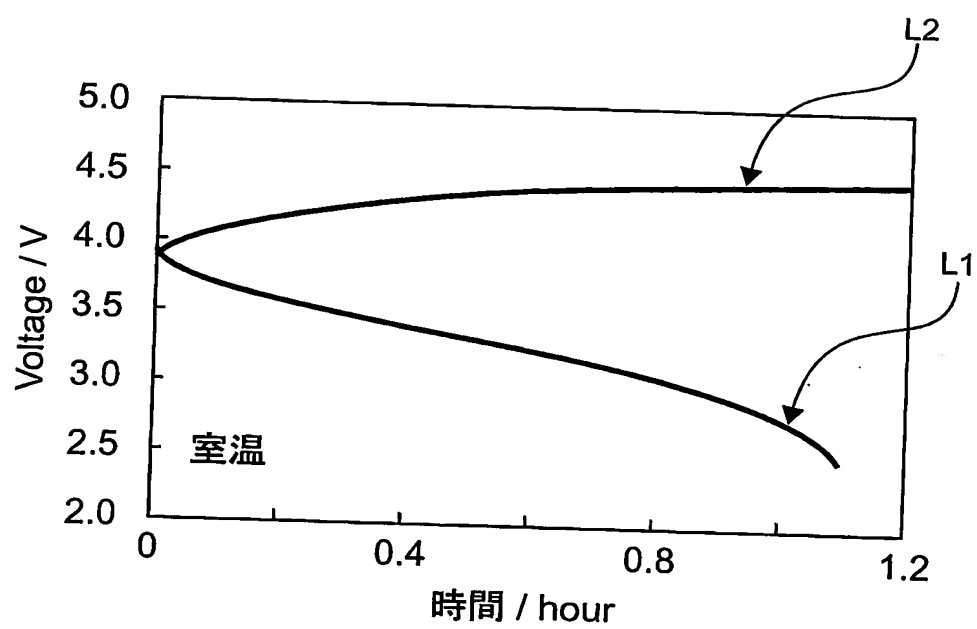


図8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15622

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.     |
|-----------|--|---------------------------|
| X         | JP 2002-83585 A (Toshiba Corp.),<br>22 March, 2002 (22.03.02),                     | 1, 4, 7, 12-15,<br>18, 21 |
| Y         | Claims 1 to 8; Par. Nos. [0014], [0027], [0061] to<br>[0076]                       | 2, 5, 6, 8-11,<br>16      |
| A         | (Family: none)   | 3, 17, 19, 20             |
| X         | JP 11-329504 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>30 November, 1999 (30.11.99),            | 1, 4, 7, 10-15,<br>18, 21 |
| Y         | Claims 1 to 11; Par. Nos. [0029], [0030], [0033]<br>to [0035]                      | 2, 5, 6, 8-11,<br>16      |
| A         | (Family: none)   | 3, 17, 19, 20             |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
06 January, 2004 (06.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/15622

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2002-25558 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha),<br>25 January, 2002 (25.01.02),<br>Claims 1 to 7; Par. Nos. [0015], [0016]<br>& KR 366344 B                           | 4-9<br>5, 6, 8, 9     |
| P, X      | JP 2003-303588 A (Hitachi Maxell, Ltd.),<br>24 October, 2003 (24.10.03),<br>Claims 1 to 13; Par. Nos. [0033] to [0052], [0055],<br>[0079] to [0088]<br>(Family: none) | 1-18, 21              |
| A         | JP 8-7881 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>12 January, 1996 (12.01.96),<br>Claims 1 to 7<br>(Family: none)  | 3, 17, 19, 20         |
| X         | JP 5-144475 A (FDK Corp.),<br>11 June, 1993 (11.06.93),<br>Par. No. [0016]<br>(Family: none)  | 4, 7                  |
| A         | JP 9-293648 A (NEC Corp.),<br>11 November, 1997 (11.11.97),<br>Claims 1 to 8<br>(Family: none)  | 1, 4, 7, 12           |
| X         | JP 2000-353517 A (Matsushita Electric Industrial<br>Co., Ltd.),<br>19 December, 2000 (19.12.00),<br>Claim 1; examples<br>(Family: none)                               | 4, 7                  |
| X         | JP 2000-40504 A (Sony Corp.),<br>08 February, 2000 (08.02.00),<br>Claims 1 to 6; examples<br>(Family: none)   | 4, 7                  |
| X         | JP 2002-231235 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>16 August, 2002 (16.08.02),<br>Claims 1 to 4; examples<br>(Family: none)  | 4, 7                  |
| P, X      | JP 2003-317794 A (Kawasaki Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>07 November, 2003 (07.11.03),<br>Par. Nos. [0041], [0043]<br>(Family: none)                                 | 4, 7                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.: H01M 4/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.: H01M 4/02-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号          |
|-----------------|---|---------------------------|
| X               | JP 2002-83585 A, (株式会社東芝), 2002. 03. 22<br>請求項1-8、段落0014, 0027, 0061-0076 (ファミリーなし)   | 1, 4, 7, 12-15,<br>18, 21 |
| Y               |   | 2, 5, 6, 8-11, 16         |
| A               |   | 3, 17, 19, 20             |
| X               | JP 11-329504 A, (日本碍子株式会社), 1999. 11. 30<br>請求項1-11、段落0029, 0030, 0033-0035 (ファミリーなし) | 1, 4, 7, 10-15,<br>18, 21 |
| Y               |   | 2, 5, 6, 8-11, 16         |
| A               |   | 3, 17, 19, 20             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き). 関連すると認められる文献 |  |                   |
|----------------------|--|-------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号  |
| X<br>Y               | JP 2002-25558 A, (三星エスディアイ株式会社), 2002. 01. 25<br>請求項1-7、段落0015, 0016 & KR 366344. B            | 4-9<br>5, 6, 8, 9 |
| P, X                 | JP 2003-303588 A, (日立マクセル株式会社), 2003. 10. 24<br>請求項1-13、段落0033-0052, 0055, 0079-0088 (ファミリーなし) | 1-18, 21          |
| A                    | JP 8-7881 A, (大日本印刷株式会社), 1996. 01. 12<br>請求項1-7 (ファミリーなし)                                     | 3, 17, 19, 20     |
| X                    | JP 5-144475 A, (富士電気化学株式会社), 1993. 06. 11<br>段落0016 (ファミリーなし)                                  | 4, 7              |
| A                    | JP 9-293648 A, (日本電気株式会社), 1997. 11. 11<br>請求項1-8 (ファミリーなし)                                    | 1, 4, 7, 12       |
| X                    | JP 2000-353517 A, (松下電器産業株式会社), 2000. 12. 19<br>請求項1、実施例 (ファミリーなし)                             | 4, 7              |
| X                    | JP 2000-40504 A, (ソニー株式会社), 2000. 02. 08<br>請求項1-6、実施例 (ファミリーなし)                               | 4, 7              |
| X                    | JP 2002-231235 A, (信越化学工業株式会社), 2002. 08. 16<br>請求項1-4、実施例 (ファミリーなし)                           | 4, 7              |
| P, X                 | JP 2003-317794 A, (川崎重工業株式会社), 2003. 11. 07<br>段落0041, 0043 (ファミリーなし)                          | 4, 7              |